

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
⑪ DE 30 07 725 A 1

⑤ Int. Cl. 3:  
C 08 F 10/00

②1 Aktenzeichen: P 30 07 725.9  
②2 Anmeldetag: 29. 2. 80  
④3 Offenlegungstag: 17. 9. 81

Beauftragter: *[Signature]*

⑦1 Anmelder:  
Sinn, Hansjörg, Prof. Dr., 2000 Hamburg, DE

⑦2 Erfinder:  
Sinn, Hansjörg, Prof. Dr., 2000 Hamburg, DE; Kaminsky,  
Walter, Prof. Dr., 2080 Pinneberg, DE; Vollmer,  
Hans-Jürgen, Dipl.-Chem., 2000 Hamburg, DE; Woldt,  
Rüdiger, Dipl.-Chem., 3140 Lüneburg, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Polyäthylen, Polypropylen und Copolymeren

DE 30 07 725 A 1

DE 30 07 725 A 1

## Anspruch:

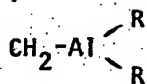
Verfahren zur Herstellung von Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen Copolymeren u.a. aus  $\alpha$ -olefinischen Monomeren durch Polymerisation bei Temperaturen von  $-80$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  mittels eines Ziegler-Katalysators, dadurch gekennzeichnet,  
daß zur Bildung des Katalysators als Organoaluminiumkomponente ein in aromatischen Kohlenwasserstoffen lösliches oligomeres Alumoxan, vorzugsweise Methylalumoxan  
und als  
Übergangsmetalloverbindung eine in Kohlenwasserstoffen lösliche Zirkonverbindung der allgemeinen Formel



worin stehen

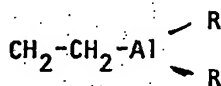
$n$  für eine Zahl im Bereich von 1 bis 4,

$Y$  für  $R$ ,

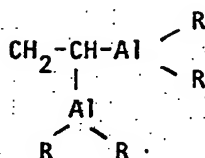


oder

oder



oder



und

$R$  für eine Alkyl- oder Metalloalkylgruppe

vorzugsweise Bis(cyclopentadienyl)zirkondimethyl verwendet werden

mit der Maßgabe

1) daß das Atomverhältnis  $\text{Al}:\text{Zr}$  etwa  $10^1:1$  bis  $10^8:1$  beträgt

130038/0078


- 7 -

Best Available Copy

- 7 -

- 2) daß die Konzentration an Aluminium  $10^{-2}$  Mol/Liter oder weniger beträgt
- 3) daß die Komponenten in An- oder Abwesenheit von Monomeren in Lösung vereinigt werden
- 4) daß sofort oder nach einigen Minuten Reifezeit weiteres Monomeres hinzugefügt wird.

28. 2. 1980



(Senator Prof. Dr. H. Sinn)

Dazugehörend:

eine Anlage Formel Alumoxan

eine Tabelle

1  
6

130038/0078

Best Available Copy

Unser Zeichen: Alumoxan 1

## Verfahren zur Herstellung von Polyethylen, Polypropylen und Copolymeren

Sogenannte Ziegler-Natta-Katalysatoren sind geeignet, Ethylen und  $\alpha$ -Olefine zu polymerisieren. Eine neue Darstellung (H. PRACEJUS, Koordinationschemische Katalyse organischer Reaktionen, Techn. Fortschrittsberichte Band 64, Dresden 1977) bemerkt:

"Hierzu sei vorausgeschickt, daß in der Patentliteratur tausende von Kombinationen von Übergangsmetallverbindungen mit Hauptgruppenmetallalkylen beschrieben werden, wobei nahezu alle Übergangsmetalle erwähnt sind. Für viele dieser Systeme müssen jedoch die Wirksamkeit und besonders die praktische Brauchbarkeit bezweifelt werden." (loc. cit. Seite 133 Mitte)

Die Qualität eines Katalysatorsystems wird häufig durch zwei Kennwerte charakterisiert:

Unter Produktivität wird verstanden

Gesamtmenge an Polymerem bezogen auf die Menge an eingesetztem Übergangsmetall

Unter Aktivität wird verstanden

Produktivität in 2 Stunden.

Mit Ziegler-Katalysatoren der sogenannten 2. Generation wurden Produktivitäten von 1 Million erreicht. Wissenroth berichtet 1977 für Laborexperimente unter Verwendung eines Chromkatalysators eine ungewöhnliche Obergrenze von 150.000.000 Teilen Polyethylen pro Teil Chrom, während für entsprechende Produktionsanlagen eine Produktivität von 240.000 angegeben wurde. Bei diesem hochaktiven System war jedoch keine Molekulargewichtsregelung möglich. In den Offenlegungsschriften 26 08 933 und 26 08 863 sind besondere halogenfreie Ziegler-Systeme beschrieben aus

- 1) einem  $\text{B}(\text{Is}(\text{cyclopentadienyl})\text{titandialkyl})$  (zirkon entsprechend)
- 2) einem Aluminiumtrialkyl
- 3) Wasser

die sich dadurch auszeichnen, daß durch Variation der Temperatur und ggf. der Wasserzugabe die Molekulargewichte beeinflußt werden und ohne Schwierig-

130038/0078

keit auf technisch interessante Werte von einigen Hunderttausend eingestellt werden können.

Die Copolymerisat-Zusammensetzung ist analog dem Monomerenverhältnis. Das Katalysatorsystem aus

- 1) Alumoxan, vorzugsweise Methylalumoxan  
und
- 2) Organozirkonverbindung, vorzugsweise  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$

ist sowohl für Polymerisation in Lösung als auch für sogenannte Gasphasenpolymerisation geeignet.

Für den Fall der Lösungspolymerisation geht man beispielsweise so vor, daß Methylalumoxan in Lösungsmittel gelöst wird (vorzugsweise zu  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  molare Lösungen), daß Temperatur und Monomerdruck eingestellt werden und daß sodann durch Zugabe einer Lösung der Zirkonverbindung die Lösung  $10^{-5}$  -  $10^{-10}$  molar an Zirkon-Verbindung gemacht wird. Eine Reihe so durchgeführter Versuche ist in Tabelle 1 dargestellt.

Für den Fall der Gasphasenpolymerisation stellt man eine Lösung von Methylalumoxan ( $10^{-3}$  molar an Al) und Zirkonverbindung ( $10^{-6}$  molar an Zr) her, suspendiert darin Polyethylen und zieht Lösungsmittel im Vakuum ab. Zu dem kräftig gerührten oder gewirbelten Pulver wird dann Ethylen zugeführt.

Die Tatsache, daß sowohl Alumoxan als auch  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  fast keinen Dampfdruck haben, ist für die Gasphasenpolymerisation sehr günstig. Die Alumoxane können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. Sie entstehen, wenn man zu Lösungen von Aluminiumtrimethyl in Benzol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen in äußerst fein verteilter Form (feuchtes Lösungsmittel!) Wasser gibt. Eine bevorzugte Arbeitsweise besteht darin, Aluminiumtrimethyl mit unvollständig entwässertem Kupfer-Sulfat in Berührung zu bringen. Niedermolekulare Alumoxane scheinen unter Abspaltung von Aluminiumtrimethyl zu höheren Oligomeren zu kondensieren. Für ein isoliertes Alumoxan konnten wir massenspektrometrisch folgende Formel wahrscheinlich machen:

- 8 -

Beispiel eines zyklischen Alumoxans, wie es durch fraktionierte Fällung gewonnen und massenspektrometrisch charakterisiert wurde.

siehe Anlage 1

Wir haben nun gefunden, daß alle uns bekannten Vorteile erhalten werden, wenn man anstelle eines Aluminiumtrialkyls ein Alumoxan, vorzugsweise Methylalumoxan mit einem Oligomergrad  $> 2$ , vorzugsweise  $> 5$  einsetzt. Verwendet man als Übergangskomponente beispielsweise Bis(cyclopentadienyl)-zirkondimethyl, so ist sowohl Wasserzusatz wie auch eine häufig übliche Aktivierung mit Organoaluminiumverbindung nicht nötig, und es werden spielend für Polyethylen Produktivitäten von mehr als 100 Millionen (g/g) und Aktivitäten von 10 - 15 Millionen (g/g·2 h) erreicht.

Für reines Propylen wird auf Anhieb eine Produktivität von 500.000 (g/g) gefunden.

Nach Schwankungen der Polymerisationsgeschwindigkeit in den ersten Minuten nehmen die Reaktionsansätze über mehrere Stunden mit fast gleichbleibender Geschwindigkeit Monomeres auf.

Bei höherer Polymerisationstemperatur werden relativ niedrige, bei tiefer Polymerisationstemperatur werden relativ hohe Molekulargewichte gefunden.

- 4 -

130038/0078

Best Available Copy

Sind beispielsweise Ethylen und Propylen gleichzeitig anwesend, so werden Copolymere gebildet.

Die besten Ergebnisse in Bezug auf Produktivität haben wir erhalten, wenn der kryoskopisch bestimmte Oligomerengrad des Alumoxans größer als 5, besonders größer als 10 war.

Signifikante Unterschiede bei Alumoxan verschiedener Herkunft haben wir nicht beobachtet. Wir haben Polymerisationen unterhalb 0°C und über 120°C durchgeführt. Die technisch besonders interessanten Molekulargewichte entstehen bei 60°C  $\pm$  20°C (siehe Tabelle).

Beispiele:

1)

In einem 1 Liter Glasautoklaven werden nach Ausheizen und Spülung mit Argon 330 ml Toluol vorgelegt und auf die Versuchstemperatur von 70°C thermostatisiert. Anschließend werden 300 mg (5,1 mmol Aluminiumeinheiten) Methylalumoxan dazugegeben. Nach kurzer Rührzeit (3 Minuten) wird eine toluolische Lösung von  $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$  ( $3,33 \cdot 10^{-8}$  mol) zugegeben und nach weiteren 3 Minuten Ethylen bis zu einem Druck von 8 bar aufgepreßt. Ungefähr 120 Sekunden später fällt weißes Polyethylen aus. Eine Stunde später wird der Kontakt durch Zugabe von Methanol zerstört, da das produzierte Polyethylen nicht mehr gerührt werden kann. Das Polymere wird filtriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 19,0 g. Das mittlere Molekulargewicht wird viskosimetrisch zu 166 000 bestimmt.

2)

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit der Abänderung, daß die toluolische Stammlösung von  $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$  vor Zugabe stark verdünnt wird, so daß die Zirkonzentration im Reaktionsansatz nur  $2,2 \cdot 10^{-10}$  Mol/Liter beträgt.

Nach 26 Stunden sind 15,4 g Polyethylen gebildet. Es entspräche dies einer Produktivität von

$$\frac{15,4 \text{ g Polyethylen}}{2,2 \cdot 10^{-8} \text{ g Zirkon}} = 700 \cdot 10^6$$

Es wird der Versuch ohne jeden Zusatz an Zirkonverbindung wiederholt; es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß im Alumoxan von der Herstellung her Zirkon im ppm-Bereich enthalten ist. Es werden in 16 Stunden 5 g Polyethylen gebildet. Die um diesen Blindwert korrigierte Produktivität liegt also bei 400 Millionen.

3)

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, als Monomeres jedoch Propylen verwendet. Nach 24 Stunden wird das Lösungsmittel und überschüssiges Propylen abgeblasen. Es verbleiben 27 g überwiegend ataktisches Polypropylen.

Die Aktivität ist also

$$\frac{60 \text{ g} \cdot 2 \text{ Polypropylen}}{10^{-5} \text{ g Zr} \cdot 26 \text{ Std}} = \text{ca. } 450.000$$



Tabelle

Ethylen-Polymerisation mit dem System Bis(cyclopentadienyl)zirkondimethyl und Methylalumoxan in einem 1 l Autoklaven mit 330 ml Toluol als Lösungsmittel bei 8 bar Ethylendruck

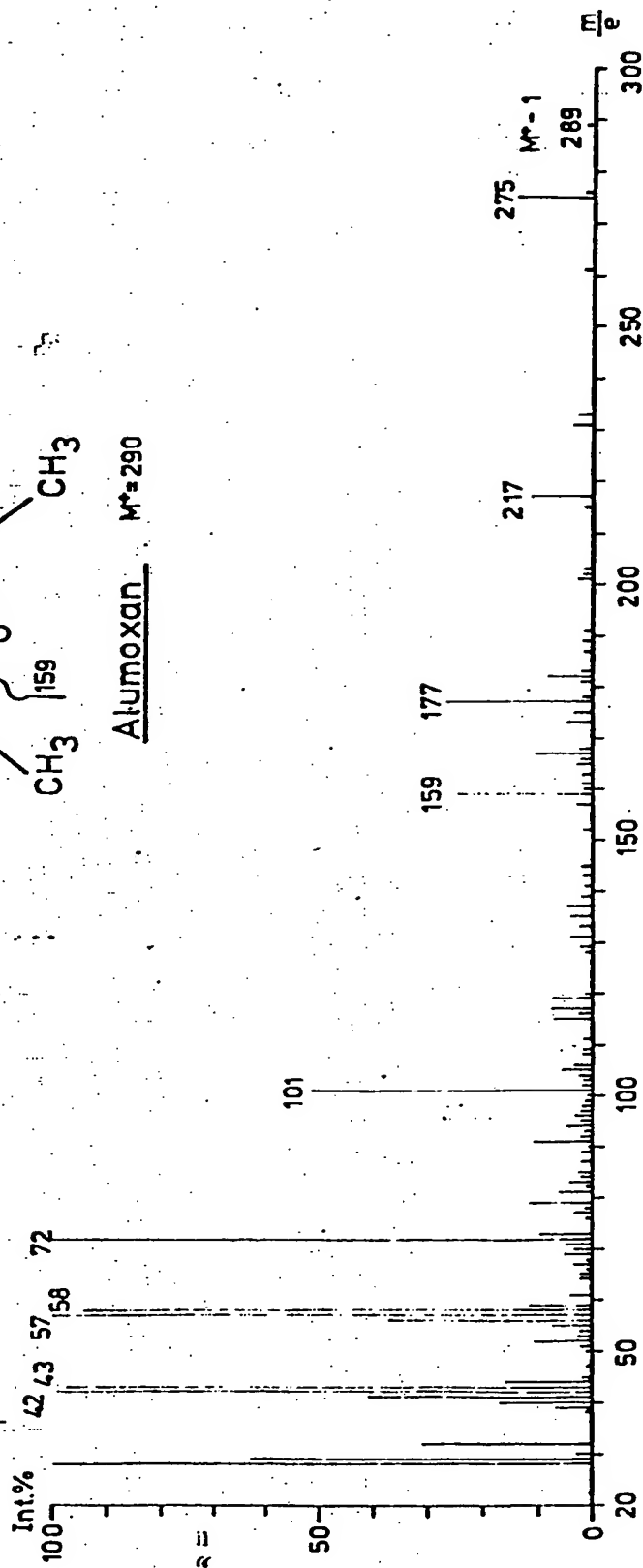
Ausbeute g	Aktivität $\frac{g \text{ PE}}{g \text{ Zr} \cdot 2h}$	$\bar{M}_n$	$Cp_2Zr(CH_3)_2$ mol/l	Methylalumoxan mol Al-Einheiten/l	Zeit h	T °C	Bemerkungen
4,2	1,4 Mio	173.000	$10^{-7}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$	2	60	
10,0	3,7 Mio	227.800	$10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	2	60	
11,7	4,3 Mio	212.800	$10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	2	60	
0,9	3,0 Mio	111.000	$10^{-8}$	$6,61 \cdot 10^{-3}$	2	70	
2,7	8,9 Mio	177.000	$10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	2	70	
13,3	4,4 Mio	142.500	$10^{-7}$	$9,25 \cdot 10^{-3}$	2	70	
17,7	11,6 <sup>+</sup> Mio	142.600	$10^{-7}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	1	70	
15,4		216.000	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	26	70	
5			?	$1,45 \cdot 10^{-2}$	16	70	Blindversuch
0,56	ca. 10 Mio	216.000	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	2	70	über Blindversuch korrig.
19,0	12,5 <sup>+</sup> Mio	166.000	$10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$ ++)	1	70	
18,8	14,9 <sup>+</sup> Mio	149.000	$10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$ ++)	0,83	70	
0,4			?	$1,50 \cdot 10^{-2}$ ++)	20	70	Blindversuch

+ ) extrapoliert Wert

++ ) Alumoxan höheren Kondensationsgrades

130038/0078

Best Available Copy



**Best Available Copy**